



関西学院大学リポジトリ

Kwansei Gakuin University Repository

結晶中の遷移金属イオンおよび希土類イオンにおける電荷移動遷移の第一原理計算

著者	竹村 翔太
URL	http://hdl.handle.net/10236/00029109

氏 名	竹 村 翔 太
学 位 の 専 攻 分 野 の 名 称	博 士 (理 学)
学 位 記 番 号	甲理第194号 (文部科学省への報告番号甲第718号)
学位授与の要件	学位規則第4条第1項該当
学位授与年月日	2020年3月16日
学 位 論 文 題 目	結晶中の遷移金属イオンおよび希土類イオンにおける電荷移動遷移の第一原理計算
論 文 審 査 委 員	(主査) 教 授 小笠原 一 禎 (副査) 教 授 御 厨 正 博 教 授 西 谷 滋 人 准教授 田 中 大 輔

論 文 内 容 の 要 旨

遷移金属イオンや希土類イオンを発光イオンとする種々の蛍光体が照明やディスプレイにおける発光材料として用いられている。これらの蛍光体の特性はバンドギャップ中の発光イオンの多重項エネルギー準位に大きく影響されるため、その理論的な予測が新規蛍光体開発において重要となる。バンドギャップ中の多重項エネルギー準位の位置の予測は電荷移動遷移エネルギーを計算することにより可能となるが、単純な配置間相互作用計算では電子相関効果を十分に取り入れることができず、電荷移動遷移エネルギーを精度よく予測することが困難であるため、多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算はこれまで報告例がなかった。特に希土類イオンにおいては相対論効果を考慮する必要もあるため、更に複雑な計算が必要となる。

論文提出者は、このような背景のもとで、結晶中の遷移金属イオンおよび希土類イオンについて、相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算を精度よく行うための手法の開発を行った。一電子近似計算ではいくつかの多重項エネルギーの平均値を精度よく計算することが可能であることに着目し、多重項計算において、一電子近似計算に基づく補正を導入することにより、多重項計算に基づく電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算手法を確立した。またこの手法を種々の結晶中の遷移金属イオンおよび希土類イオンに適用し、電荷移動遷移エネルギーを決定する要因について詳細に解析した。

本論文は9章から成る。第1章は序論であり、本研究の背景として、電荷移動遷移エネルギーの非経験的な予測の重要性について解説しながら、本研究を行うに至った動機や研究の目的について述べている。

第2章は計算手法の説明であり、本研究で用いた第一原理電子状態計算法の原理、計算プログラムの特徴、計算精度を向上させるための種々の補正、格子緩和を考慮するための手法について述べている。

第3章は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の遷移金属イオンにおける電荷移動遷移の系統的な第一原理計算に関する研究である。多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算に基づいて、特徴的な原子番号依存性について解析している。

第4章は $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の遷移金属イオンの電荷移動遷移における構造最適化およびクラスターサイズの影響に関する研究である。第一原理分子動力学計算により最適化された局所構造を用いて、構造最適化の影響およびクラスターサイズ依存性を解析している。

第5章は CaF_2 中の希土類イオンにおける電荷移動遷移の系統的第一原理計算に関する研究である。相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算により、特徴的な原子番号依存性について解析している。

第6章は $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 中の V^{3+} および Cr^{3+} に関する研究である。多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算に基づいて Ga 濃度依存性について解析している。

第7章は $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 中の Eu^{3+} に関する研究である。相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算に基づいて Ga 濃度依存性について解析している。

第8章は $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ および Y_2O_3 中の Eu^{3+} イオンに関する研究である。相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算に基づいて、電荷移動遷移の起源について解析している。

第9章では得られた結果と考察を要約し、結論としてまとめている。

論文審査結果の要旨

本論文は、結晶中の遷移金属イオンおよび希土類イオンにおける電荷移動遷移について、相対論効果と多重項効果を考慮した第一原理計算手法の開発および、第一原理計算に基づく系統的な解析結果に関する研究について述べたものである。本論文の新規性と重要な寄与をまとめると以下のようなになる。

- (1) 結晶中の遷移金属イオンおよび希土類イオンにおける電荷移動遷移エネルギーについて、配置依存補正を導入することで、相対論効果と多重項効果を考慮した第一原理計算により精度よく計算する手法を確立した。
- (2) $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 中の遷移金属イオンについて、多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算を行い、特徴的な原子番号依存性を再現できることを示すと共に、配置間相互作用計算における電子配置数、配置依存補正、格子緩和、クラスターサイズの影響を定量的に評価した。また、具体的な多電子波動関数の詳細な解析により、特徴的な原子番号依存性の起源を解明した。
- (3) CaF_2 中の希土類イオンについて、相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算を行い、特徴的な原子番号依存性を再現できることを示すと共に、配置依存補正、格子緩和の影響を定量的に評価した。また、具体的な多電子波動関数の詳細な解析により、Ho, Er, Tm では励起電子配置の混ざりが大きく影響していることを示した。
- (4) $\text{Y}_3\text{Al}_{5-x}\text{Ga}_x\text{O}_{12}$ 中の V^{3+} , Cr^{3+} および Eu^{3+} について、相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算を行い Ga 濃度依存性について解析した。 Cr^{3+} においては結晶場分裂が、 Eu^{3+} では酸素の 2p 軌道と Ga の 3d 軌道の相互作用が大きく影響していることを示した。また、 V^{3+} においては伝導帯との相互作用によりクラスターモデル依存性が大きいことを示した。
- (5) $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ および Y_2O_3 中の Eu^{3+} イオンについて、相対論効果と多重項効果を考慮した電荷移動遷移エネルギーの第一原理計算を行い、精度よく再現できることを示すと共に、クラスターサイズ依存性や格子緩和依存性について定量的に評価した。また具体的な多電子波動関数の解析結果に基づき、 $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}$ 中の Eu^{3+} における 260 nm 付近の励起バンドの起源について新しい解釈を提案した。

本論文の研究成果の一部は、論文提出者を筆頭著者として、査読付国際専門誌である *Optical Materials: X* および *Journal of Luminescence* に掲載されている。また、関連した研究成果はその他 2 編の査読付論文および 1 編の総説として公表されている。論文提出者はこれらの研究成果について、国際会議で招待講演を含む 3 件の口頭発表を行っている。また DV-X α 研究協会奨励賞など、2 件の賞を受賞している。

審査委員会は提出された論文の内容を中心に論文提出者との面接および詳細な質疑応答を行い、加えて公開の博士学位審査論文発表会を行った結果、著者が自立して研究活動を行うのに必要な研究能力およびその基礎となる学識を持っていると判断した。外国語能力については既に大学院外国語学力認定試験を合格しており、十分と判断された。

以上により、審査委員会は本論文提出者、竹村翔太氏が博士（理学）の学位を授与されるに足る十分な資格を有するものと認める。